



ESTUDOS PARA O DESENVOLVIMENTO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS UTILIZANDO ELETRODOS DE GRAFITE DE LAPISEIRA

Mirela V. Ventura¹; Emilly S. da Silva²; Silvéria N. P. Souza³; Marcel F. A. de Souza⁴; Wallans Torres Pio dos Santos⁵;
Fernando M. de Oliveira⁶

1 Mirela Vitor Ventura, Bolsista IFMG, Técnico em Química, IFMG Campus Betim, Betim - MG; mirelavitorv@gmail.com

2 Emilly Soares da Silva, Bolsista CNPq, Técnico em Química, IFMG Campus Betim, Betim - MG; 0075387@academico.ifmg.edu.br

3 Silvéria Neves de Paula e Souza: Pesquisador do IFMG, Campus Betim; silveria.souza@ifmg.edu.br

4 Marcel Felipe Alves de Souza: Pesquisador do IFMG, Campus Betim; marcel.souza@ifmg.edu.br

5 Wallans Torres Pio dos Santos: Pesquisador da UFVJM, Campus Diamantina; wallanst@yahoo.com.br

6 Fernando Mota de Oliveira: Pesquisador do IFMG, Campus Betim; fernando.mota@ifmg.edu.br

RESUMO

Os eletrodos de grafite de lapiseira são uma alternativa promissora na eletroanálise devido às suas vantagens, como baixas correntes de fundo, alta sensibilidade, reprodutibilidade, superfície modificável, baixo custo de produção e ampla disponibilidade no mercado. O grafite de lapiseira é composto também por argila, podendo ser preparado em proporções diversificadas. A discussão sobre o uso de eletrodos de grafite tem se concentrado principalmente nos processos difusionais. No entanto, observou-se experimentalmente, que o fluxo de espécies até a superfície do eletrodo pode envolver o fenômeno de adsorção. Contudo essa percepção não foi possível a partir dos gráficos comumente indicados na literatura, que correlacionam a corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura ou com a velocidade de varredura da voltametria cíclica, indicando a partir de um comportamento linear, controle por difusão ou por adsorção, respectivamente.^[1] Desse modo, o objetivo deste trabalho foi avaliar a adsorção em eletrodos de grafite de lapiseira com diferentes composições. Para esse objetivo, utilizou-se uma célula eletroquímica contendo três eletrodos, sendo eles, contra-eletrodo de platina, eletrodo de referência de prata/cloreto de prata e o eletrodo de trabalho produzido com grafite de lapiseira. Por meio desse sistema, foram obtidos e analisados voltamogramas cíclicos (VC) em soluções contendo apenas eletrólito após reação de hexacianoferrato(II) de potássio ($K_4[Fe(CN)_6]$), lavando os eletrodos com água destilada entre as análises. De acordo com as correntes obtidas, observou-se que o tipo B apresentou comportamento apenas difusional (apenas corrente capacitiva em eletrólito), enquanto os tipos 2B e HB apresentaram difusão e adsorção. Isso pode ser explicado pela diferente composição desses materiais que podem interagir de maneiras distintas com o analito. O grafite de lapiseira é composto de grafite e argila, essa proporção de argila varia de acordo com os tipos HB > B > 2B, contudo



percebe-se que esse não deve ser o único fator analisado para concluir sobre a adsorção nesse tipo de eletrodo, uma vez que o tipo B, mesmo apresentando uma composição intermediária de argila, não demonstrou este fenômeno. A observação de adsorção nos eletrodos de grafite de lapiseira destaca a importância de considerar a composição dos mesmos para uma interpretação mais completa dos dados eletroquímicos, já que esse fenômeno pode afetar a sensibilidade e a seletividade das análises.

INTRODUÇÃO:

O desenvolvimento de sensores eletroquímicos (SE) têm sido uma área muito promissora e de intensos estudos no ramo da eletroanalítica, uma vez que estes corroboram diretamente para a obtenção de informações de determinado sistema químico, tais como o mecanismo da reação e sua velocidade, além de propiciar a determinação quantitativa das espécies envolvidas.^[2]

Desta maneira, a aplicação destes sensores é de grande relevância social, pois a partir das informações obtidas por eles, torna-se capaz a realização de vários procedimentos e análises que perpassam por diversos setores da sociedade. Um exemplo de material que vem chamando a atenção para o desenvolvimento destes sensores, sobretudo enquanto eletrodo de trabalho, é o grafite de lapiseira comercial, que além das vantagens que englobam a utilização dos SE's, possui grande disponibilidade no mercado, correntes de fundo mais baixas e superfície modificável.^[2]

METODOLOGIA:

A fim de investigar o fenômeno de adsorção em eletrodos de grafite de lapiseira, uma série de experimentos de voltametria cíclica (VC) foi realizada utilizando uma célula eletroquímica. Os componentes da célula incluem:

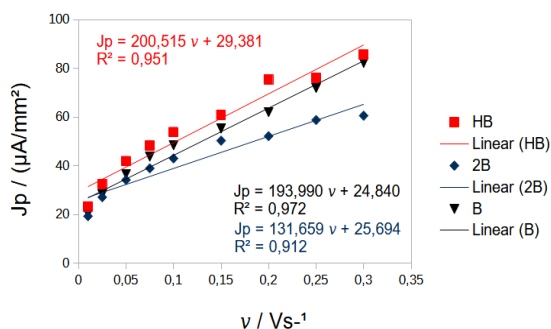
1. Eletrodo de trabalho: Grafite de lapiseira (tipos HB, B ou 2B).
2. Contra-eletrodo: Platina.
3. Eletrodo de referência: Prata/cloreto de prata (Ag/AgCl).

Os voltamogramas foram obtidos através das análises em cloreto de potássio (KCl) 1 mol/L após varredura em hexacianoferrato (II) de potássio ($K_4[Fe(CN)_6]$). Com atenção a lavagem dos eletrodos com água destilada entre cada uma das análises realizadas. As análises foram feitas utilizando um potenciostato Palm Sens.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

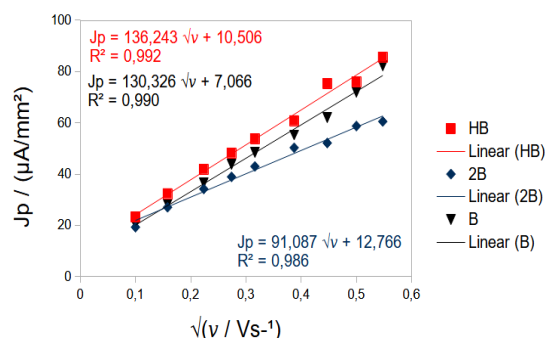
A partir da análise do comportamento dos eletrodos de grafite construídos frente às espécies eletroativas, isto é, as espécies que reagem por oxidação ou redução no eletrodo, propicia-se o estudo dos fenômenos que ocorrem na superfície deste material, sobretudo aqueles que envolvem ou controlam o transporte de massa. Assim pela relação entre a velocidade da reação eletroquímica (v) e a densidade da corrente de pico (J_p) é possível analisar se o fluxo é controlado por adsorção (Figura 1), enquanto ao utilizar-se a mesma densidade da corrente de pico em função da raiz quadrada de tal velocidade, se o fluxo é controlado por difusão (Figura 2).

Figura 1 – J_p vs. v .



Fonte: Os autores.

Figura 2 - J_p vs. $v^{1/2}$.



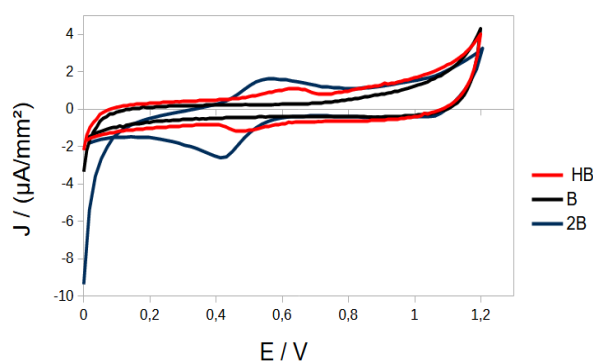
Fonte: Os autores.

Tendo em vista a análise das Figuras 1 e 2, sobretudo pela variação do coeficiente de determinação (R^2), é possível perceber que para todos os eletrodos mencionados, houve prevalência do controle difusional em relação ao adsorção, no entanto não é possível excluir a existência de ambos fenômenos na reação eletroquímica em questão.

A observação criteriosa das respostas e padrões de respostas dos eletrodos em determinada espécie eletroativa, possibilitaram que se constituísse uma metodologia a fim de investigar possíveis fenômenos de adsorção durante as análises. Para isso, realizou-se a análise no meio eletrolítico (KCl 1 mol/L), posteriormente a análise realizada em ferrocianeto $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, com velocidade de varredura igual a 100 mV/s. Os resultados obtidos estão dispostos na Figura 3.

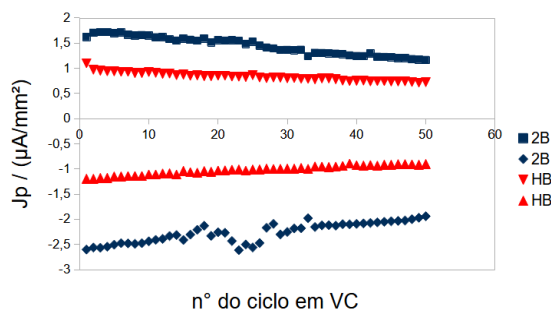
Observou-se que com o aumento do número de ciclos de voltametria cíclica, ocorreu uma redução significativa na corrente de pico, como apresentado na Figura 4, indicando uma dessorção progressiva das espécies adsorvidas na superfície do eletrodo. Isso sugere que, além da difusão, ocorre inicialmente uma adsorção reversível.

Figura 3 - Voltamograma em KCl 1 mol/L, após varredura em $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Velocidade de varredura igual a 100 mV/s.



Fonte: Os autores.

Figura 4 - Corrente de pico em função do número de ciclos em voltametria cíclica.



Fonte: Os autores.

O estudo dos resultados indicou que a diferença na composição de argila entre os eletrodos não é suficiente para justificar a ocorrência da adsorção observada. Outros fatores, como a morfologia da superfície, a presença de impurezas ou a interação entre as espécies eletroativas e o material do eletrodo, podem estar contribuindo para a observação de adsorção.

CONCLUSÕES:

Este estudo confirmou que o fenômeno de adsorção é relevante em eletrodos de grafite de lapiseira, dependendo de sua composição. O grafite tipo B demonstrou ser o mais estável e adequado para aplicações nas quais a adsorção seja um problema, enquanto os tipos HB e 2B



apresentaram evidências de adsorção, impactando as respostas eletroquímicas. A compreensão desses fenômenos é essencial para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos precisos e confiáveis.

Análises serão realizadas para identificar quais espécies específicas (oxidada, reduzida ou ambas) se adsorvem na superfície dos eletrodos de grafite. Além disso, estratégias de modificação química da superfície serão exploradas para minimizar ou controlar os efeitos de adsorção, aprimorando a seletividade e a sensibilidade dos sensores.

REFERÊNCIAS

- [1] Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Stanley, R. C. Fundamentos de Química Analítica, Cengage Learning, 8 ed., 2008, Brasil.
- [2] GRÜNDLER, P. Chemical sensors. ChemTexts, v. 3, n. 4, 2017.